

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L5 ANSWER 23 OF 32 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS
 ACCESSION NUMBER: 1994:37799 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 120:37799
 TITLE: Preparation of a powdered agent for coloring
 human hair blond
 INVENTOR(S): Lorenz, Heribert; Hirschfeld, Peter
 PATENT ASSIGNEE(S): Goldwell AG, Germany
 SOURCE: Ger. Offen., 3 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 2
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 4217920	A1	19931202	DE 1992-4217920	19920530
DE 4217920	C2	19960509		
EP 574696	A2	19931222	EP 1993-107542	19930510
EP 574696	A3	19940427		
EP 574696	B1	19960717		
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL				
AT 140384	E	19960815	AT 1993-107542	19930510
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1992-4217920	19920530
			DE 1992-4227674	19920821

AB The title dust-free agent is prepd. by mixing a **peroxide**-contg. powd. material with a binder, combining the mixt. with a further binder-thickening agent, and drying the agglomerated material. Thus, a mixt. of pyrogenic SiO₂ 5.30, hydroxyethylcellulose 0.85, Na CM-cellulose 2.30, tri-Na EDTA 0.25, urea 2.60, Na stearate 0.75, Na₂CO₃ 0.85, powd. starch 2.85, 50% coco fatty acid tauride Na salt 0.50, Na₂SiO₃ 20.00, MgO₂ 3.60, (NH₄)₂S₂O₈ 30.00, K₂S₂O₈ 30.00, and **dye** 0.15 kg was sprayed with 38.5 kg of a soln. of 0.53 kg NaOH and 7.89 kg of a 30% dispersion of Eudragit L30D in 30.08 kg water at 25-35.degree.. A mixt. of hydroxyethylcellulose 1.2 and Na CM-cellulose 4.0 kg was then mixed in and the agglomerate was dried at 35-45.degree.. The product could be stirred with 9% H₂O₂ soln. for application to the **hair**.

TI Preparation of a powdered agent for **coloring** human hair blond

AB The title dust-free agent is prepd. by mixing a **peroxide**-contg. powd. material with a binder, combining the mixt. with a further binder-thickening agent, and drying the agglomerated material. Thus, a mixt. of pyrogenic SiO₂ 5.30, hydroxyethylcellulose 0.85, Na CM-cellulose 2.30, tri-Na EDTA 0.25, urea 2.60, Na stearate 0.75, Na₂CO₃ 0.85, powd. starch 2.85, 50% coco fatty acid tauride Na salt 0.50, Na₂SiO₃ 20.00, MgO₂ 3.60, (NH₄)₂S₂O₈ 30.00, K₂S₂O₈ 30.00, and **dye** 0.15 kg was sprayed with 38.5 kg of a soln. of 0.53 kg NaOH and 7.89 kg of a 30% dispersion of Eudragit L30D in 30.08 kg water at 25-35.degree.. A mixt. of hydroxyethylcellulose 1.2 and Na CM-cellulose 4.0 kg was then mixed in and the agglomerate was dried at 35-45.degree.. The product could be stirred with 9% H₂O₂ soln. for application to the **hair**.

ST **hair** bleaching **peroxide** powder

IT **Peroxides**, biological studies
 RL: BIOL (Biological study)
 (powd. **hair** bleach contg.)

IT Binding materials

Thickening agents
(powd. hair bleach contg. peroxides and)
IT Hair preparations
(bleaches, powd., peroxides and binders and thickening agents
in)
IT 7727-54-0, Ammonium persulfate 14452-57-4, Magnesium
peroxide
RL: BIOL (Biological study)
(powd. hair bleach contg.)
IT 7727-21-1, Potassium persulfate 9004-32-4, Sodium CM-cellulose
9004-62-0, Hydroxyethylcellulose 25086-15-1, Methacrylic acid/methyl
methacrylate copolymer 25212-88-8, Eudragit L30D
RL: BIOL (Biological study)
(powd. hair bleach contg. peroxides and)
IT 9004-34-6D, Cellulose, derivs.
RL: BIOL (Biological study)
(powd. hair bleach contg. peroxides and water-sol.)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 42 17 920 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
A61K 7/135
B 01 J 2/28

②① Aktenzeichen: P 42 17 920.3
②② Anmeldetag: 30. 5. 92
②③ Offenlegungstag: 2. 12. 93

DE 42 17 920 A 1

⑦① Anmelder:
Goldwell AG, 64297 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Lorenz, Heribert, 6101 Groß-Biebrau, DE;
Hirschfeld, Peter, 7800 Freiburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Mitteln zum Blondieren von menschlichen Haaren

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nichtstaubenden, pulverförmigen Mitteln zum Blondieren von menschlichen Haaren mit verbesserten Gebrauchseigenschaften, wobei das mindestens eine Peroxid enthaltende pulverförmige Ausgangsmaterial zunächst mit einem Bindemittel behandelt wird und danach dem Gemisch ein weiteres Binde- und Verdickungsmittel zugesetzt und anschließend das Agglomerat getrocknet wird.

DE 42 17 920 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Mitteln zum Blondieren von menschlichen Haaren mit verbesserten Gebrauchseigenschaften.

Herkömmliche Mittel zum Blondieren bzw. Bleichen von menschlichen Haaren bestehen aus mindestens einem festen Peroxid, insbesondere einem Persulfat, und einem pulverförmigen Trägermaterial. Dieses Pulver wird bei Gebrauch mit einer 6- bis 12-prozentigen Wasserstoffperoxid-Lösung angereicht und auf das Haar aufgebracht. Beispiele für derartige Zusammensetzungen finden sich in der einschlägigen Fachliteratur, beispielsweise bei K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989, Hüthig Buchverlag), S. 815 bis 823.

Die Gebrauchseigenschaften dieser Blondierpulver sind jedoch bisher nicht befriedigend. Sie stauben nicht nur bei der Anwendung, sondern sind auch bei der Dosierung nicht exakt handhabbar, wodurch das erwünschte Bleichergebnis beeinträchtigt werden kann.

Es wurde nunmehr gefunden, daß ein pulverförmiges Mittel zum Blondieren von menschlichen Haaren, das die erwähnten Nachteile nicht aufweist, insbesondere nicht mehr staubt, erhalten werden kann, wenn man das pulverförmige Ausgangsmaterial, das mindestens ein Peroxid, vorzugsweise ein Persulfat enthält, durch Zusatz eines Binde- bzw. Verdickungsmittels agglomert, wobei in einer ersten Stufe das pulverförmige Ausgangsmaterial mit einem Bindemittel behandelt und in einer zweiten Stufe ein weiteres Binde- und Verdickungsmittel dem Gemisch zugesetzt und anschließend das erhaltene Agglomerat getrocknet wird.

Auf diese Weise wird ein stabiles staubfreies Produkt erhalten, das sich problemlos vor der Anwendung auf dem Haar mit wäßrigen Lösungen, beispielsweise der üblichen Wasserstoffperoxid-Lösung, homogen vermischen und auftragen läßt.

Aus der DE-OS 20 23 922 sind bereits granuliert Haarbleichmittel bekannt, die aus Persalzen und wasserlöslichen Bindemitteln, insbesondere Polyvinylpyrrolidon, hergestellt worden sind. Diese Granulate vermögen jedoch die oben angesprochenen Probleme deshalb nicht zu lösen, weil sie relativ große Teilchengrößen im Millimeterbereich aufweisen und beim Anrühren mit wäßrigem Wasserstoffperoxid nur schwer in Lösung gehen.

Gleiches gilt für die aus der DE-OS 40 26 235 bekannten Granulate aus Persulfat, die praktisch den aus der vorgenannten DE-OS 20 23 922 bekannten Produkten entsprechen.

Wichtig bei dem zweistufigen Beschichtungs- bzw. Agglomerierungsverfahren nach der Erfindung ist, daß in der zweiten Phase ein Bindemittel eingesetzt wird, das gleichzeitig eine verdickende Wirkung aufweist.

Dabei liegt das Gewichtsverhältnis zwischen dem in der ersten Stufe eingesetzten Bindemittel und dem in der zweiten Stufe zugesetzten Binde- bzw. Verdickungsmittel bei etwa 1 : 2 bis 1 : 50, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 4 bis 1 : 6. Die Teilchengröße des erfindungsgemäß hergestellten Blondiermittel-Agglomerats liegt dabei zwischen 50 und 1000 µm, vorzugsweise 200 bis 500 µm, die sich, wie bereits ausgeführt, ausgezeichnet eignen, um mit wäßrigen Lösungen zubereitet zu werden.

Geeignete Bindemittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Prinzip alle wasser-

löslichen, für diesen Zweck bekannten natürlichen und synthetischen Polymeren.

Als solche sind insbesondere die verschiedenen Cellulose-Derivate, beispielsweise Alkylcellulosen wie Methylcellulose und Ethylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen wie Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie auch Carboxymethylcellulose genannt; weiterhin Stärke und Stärkederivate; Gelatine, natürliche Gummen wie Guar-Gum oder Xanthan-Gum oder auch Alkalialginat und Alginsäureester, beispielsweise Propylenglykolalginat, sowie Polyethylenglykole mit einem Molgewicht ab 10000.

Geeignete synthetische Polymere sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Alkalisalze der Polyacrylsäure, etc.

Die obengenannten Bindemittel weisen gleichzeitig eine verdickende Wirkung auf und sind daher geeignet, in beiden Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz zu gelangen.

Geeignete Bindemittel, die in der ersten Verfahrensphase zugesetzt werden, jedoch keine oder nur eine geringe verdickende Wirkung aufweisen und deshalb zum Zusatz in der zweiten Verfahrensphase nicht oder nur weniger geeignet sind, sind beispielsweise Acrylestercopolymerisate mit Acrylsäure und/oder Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylaten, beispielsweise Diethyl und Dimethylaminoethylmethacrylat, die gegebenenfalls auch quaternisiert sein können, neutralisierte Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methylmethacrylat sowie weitere bekannte wasserlösliche Copolymere.

Die Gesamtmenge des aufgetragenen Bindemittels in beiden Herstellungsstufen liegt bei etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis etwa 10 Gew.-%, der Gesamtzusammensetzung des agglomertierten Blondierpulvers.

Verbessert werden können die Gebrauchseigenschaften des erfindungsgemäß hergestellten Blondierpulvers noch durch die Mitverwendung geringer Mengen von Tensiden, insbesondere anionischen und nichtionischen Tensiden.

Als solche sind insbesondere die bekannten langkettigen Alkyl- und Alkylethersulfate, Fettsäuretauride und Olefinsulfonate sowie C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-Polyglykolether, beispielsweise mit 3 bis 15 Ethylenoxid-Einheiten pro Mol, und Alkylphenolpolyglykolether, beispielsweise Nonylphenolpolyglykolether mit etwa 4 bis etwa 10 Ethylenoxid-Einheiten pro Mol, geeignet.

Deren Anteil liegt vorzugsweise bei etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere bis etwa 1 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des erfindungsgemäß hergestellten Blondierpulvers.

Wie bereits angedeutet, enthalten die Blondiermittel die in solchen Mitteln bekannten und üblichen Bestandteile, es wird hierzu zur Vermeidung von Wiederholungen auf Schrader, l. c., verwiesen.

Geeignete Peroxide sind hierbei insbesondere Alkalipersulfate wie Kalium- und Natriumpersulfat sowie insbesondere auch Ammoniumpersulfat; es können auch Magnesiumperoxid, Harnstoffperoxid, Melaminperoxid etc. sowie insbesondere auch Gemische der genannten Peroxide mit den genannten Persulfaten verwendet werden.

Die Herstellung nach der Erfindung erfolgt im Prinzip auf folgende Weise:

Zunächst wird das pulverförmige Mittel, vorzugsweise in einer Wirbelschichtsprühanlage, mit einer Lösung des Bindemittels, die vorzugsweise alkalisch eingestellt

ist, besprüht. Hierzu wird zweckmäßigerweise eine Wirbelschicht-Topspryanlage mit Unterdruckbetrieb verwendet.

Das Sprühen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 25 und etwa 50°C, vorzugsweise 30 bis etwa 40°C.

Nach dem vollständigen Aufbringen der Bindemittel-Lösung wird anschließend, vor dem Trocknen, der Rest des Bindemittels, der gleichzeitig als Verdickungsmittel wirkt, angesaugt und nach kurzem Verwirbeln das erhaltene Produkt getrocknet.

Geeignete Wirbelschichtverfahren sind aus der Literatur hinreichend bekannt, beispielsweise beschreiben Kala, Dittken und Moldenhauer in Pharmazie Nr. 11/1971 ein solches Verfahren.

Ein entsprechendes Verfahren ist auch als "Wurster"-Verfahren bekannt und im Journal of the American Pharmaceutical Association, Vol. 48 (1959), 5451 von D. Wurster beschrieben.

Eine weitere Beschreibung von A. M. Mehta, M. J. Valazza und St. E. Abele findet sich in Pharmaceutical Technology, April 1986, "Evaluation of fluid-bed processes for enteric coating systems".

Im folgenden wird anhand eines Beispiels das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines staubfreien Blondierungspulvers erläutert:

Eine Mischung aus

5,30 (kg) pyrogenem Siliciumdioxid
0,85 Hydroxyethylcellulose
2,30 Natriumcarboxymethylcellulose
0,25 EDTA, Trinatriumsalz
2,60 Harnstoff
0,75 Natriumstearat
0,85 Natriumcarbonat
2,85 Stärkepolver
0,50 Kokosfettsäuretaurid, Natriumsalz (50%ig)
20,00 Natriummetasilikat
3,60 Magnesiumperoxid
30,00 Ammoniumpersulfat
30,00 Kaliumpersulfat
0,15 Farbstoff

wird in eine Wirbelschicht-Topspryanlage eingebracht und mit 38,5 kg einer Lösung aus

0,53 kg NaOH
7,89 kg Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymerisat (Eudragit® L30D)-Dispersion (30% Feststoff-Gehalt)
in 30,08 kg Wasser

bei 25 bis 35°C besprüht.

Nach beendetem Sprühvorgang werden nach 35 Minuten 5,2 kg eines Gemisches aus 1,2 kg Hydroxyethylcellulose und 4,0 kg Natriumcarboxymethylcellulose innerhalb 5 Minuten eingezogen und anschließend das erhaltene Agglomerat sofort bei etwa 35°–45°C getrocknet.

Das erhaltene Produkt ist absolut staubfrei, besitzt ausgezeichnete Rieselfähigkeit, klebt nicht und läßt sich mit 9%iger Wasserstoffperoxid-Lösung zu einem gut auf das Haar aufzutragenden Blondiermittel anrühren.

Jeweils weniger als 1 % der Teilchen weisen einen Durchmesser unterhalb 50 µm und oberhalb 900 µm auf.

Ein Produkt mit annähernd gleich guten Eigenschaften wird erhalten, wenn in der ersten Agglomerierungs-

stufe eine Mischung aus 8 Gew.-% Polyethylenglykol 10000/Polyethylenglykol 20000 im Verhältnis 1 : 1 in 92 Gew.-% eines 50 : 50-Gemisches aus Isopropylalkohol/Wasser aufgesprüht und anschließend ein Hydroxyethylcellulose/Carboxymethylcellulose-Verdickungsmittel-Gemisch entsprechend dem obenbeschriebenen Beispiel zugesetzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nichtstaubenden pulverförmigen Mitteln zum Blondieren von menschlichen Haaren, wobei das pulverförmige Ausgangsmaterial durch Zusatz eines Binde- bzw. Verdickungsmittels agglomeriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens ein Peroxid enthaltende pulverförmige Ausgangsmaterial in einer ersten Stufe mit einem Bindemittel behandelt und in einer zweiten Stufe ein weiteres Binde- und Verdickungsmittel dem Gemisch zugesetzt und anschließend das erhaltene Agglomerat getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des in der ersten Stufe eingesetzten Bindemittels zu dem in der zweiten Stufe zugesetzten Binde- und Verdickungsmittel bei 1 : 2 bis 1 : 50 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des in der ersten Stufe eingesetzten Bindemittels zu dem in der zweiten Stufe zugesetzten Binde- und Verdickungsmittel bei 1 : 3 bis 1 : 10 liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des in der ersten Stufe eingesetzten Bindemittels zu dem in der zweiten Stufe zugesetzten Binde- und Verdickungsmittel bei etwa 1 : 4 bis 1 : 6 liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in der ersten Stufe eingesetzte Bindemittel und das in der zweiten Stufe zugesetzte Binde- und Verdickungsmittel identisch sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in der ersten Stufe eingesetzten Bindemittel und dem in der zweiten Stufe zugesetzten Binde- und Verdickungsmittel um verschiedene Substanzen handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in der ersten Stufe eingesetzten Bindemittel um ein neutralisiertes Copolymerisat aus Methacrylsäure und Methylmethacrylat handelt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in der zweiten Stufe zugesetzten Binde- und Verdickungsmittel um ein oder mehrere wasserlösliche Cellulosederivate handelt.

- Leerseite -